

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 197 13 328 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 13 328.2  
㉔ Anmeldetag: 29. 3. 97  
㉕ Offenlegungstag: 1. 10. 98

7471  
㉙ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**B 01 J 2/30**  
C 11 D 1/94  
C 11 D 17/00

DE 197 13 328 A 1

㉙ Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉙ Erfinder:  
Lietzmann, Andreas, 40231 Düsseldorf, DE

㉙ Entgegenhaltungen:

DE-AS	12 30 401
DE-AS	12 05 060
DE	43 05 713 A1
DE	43 04 015 A1
AT	48 383 B
EP	01 15 634 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉙ Verfahren zur Herstellung von Granulaten

㉙ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Granulaten, wobei im Anschluß an die Granulatbildung zur Reduktion der Klebrigkeit ein Granulatstabilisator hinzugegeben wird. Hierbei werden die Granulate zunächst getrocknet und dann durch Aufdüsung von Wasser gezielt zum Kleben gebracht, wonach die Zugabe des Granulatstabilisators erfolgt. Auf diese Weise erreicht man durch die Haftfähigkeit an der Granulatkornoberfläche starke Haftkräfte zwischen dem Granulatkorn und den Granulatstabilisatoren und erhält Granulate, die eine erhöhte Lagerstabilität aufweisen und deren Tendenz zur Wasseraufnahme und zum Verkleben deutlich reduziert ist.

DE 197 13 328 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Herstellung von insbesondere tensidhaltigen Granulaten, die in Wasch-, Spül- oder Reinigungsmitteln eingesetzt werden können.

Die Herstellung von hochkonzentrierten Tensidgranulaten ist beispielsweise aus der älteren internationalen Patentanmeldung WO93/04162 (Henkel) bekannt, wobei die Tensidgranulate durch eine Granulierung in der Wirbelschicht hergestellt werden. Dazu wird eine Tensid-Zubereitungsform, die eine nicht-tensidische Flüssigkomponente aufweist, gewünschtenfalls unter Zumischung eines anorganischen oder organischen Feststoffes granuliert und gleichzeitig getrocknet. Die Tensid-Zubereitungsform kann dabei Tenside bzw. Tensidgemische aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, amphoteren und kationischen Tenside, vorzugsweise Aniontenside, insbesondere Fettalkylsulfate,  $C_9$ - $C_{13}$ -Alkylbenzolsulfonate und Sulfofettsäuremethylester, und/oder Niotenside, insbesondere flüssige ethoxylierte Fettalkohole mit 2 bis 8 Ethylenoxidgruppen pro Mol Alkohol, enthalten.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP-A 0 663 005 (Henkel) ist ein analoges Granuliertverfahren in der Wirbelschicht bekannt, wobei Aniontensidgranulate durch Neutralisation von Aniontensiden in ihrer Säureform dadurch erhalten werden, daß die Aniontenside in ihrer Säureform mit einem pulverförmigen Neutralisationsmittel neutralisiert, dabei gleichzeitig granuliert und die entstehenden Granulate gewünschtenfalls gleichzeitig getrocknet werden. Wiederum kann dabei entweder ein anionisches Tensid in seiner Säureform allein oder ein Tensidgemisch aus der Gruppe der anionischen Tenside in ihrer Säureform in Kombination mit anionischen, nichtionischen, amphoteren und/oder kationischen Tensiden, insbesondere anionischen Tensiden und/oder flüssigen ethoxylierten Fettalkoholen mit 2 bis 8 Ethylenoxidgruppen pro Mol Alkohol, eingesetzt werden.

Die genannten Verfahren führen zu hochkonzentrierten Tensidgranulaten mit vorzugsweise erhöhtem Schüttgewicht. Es können jedoch bei der Verarbeitung niedrig schmelzender und schlecht kristallisierender Aniontenside, wie dies beispielsweise von Alkylbenzolsulfonaten und  $\alpha$ -Sulfofettsäuremethylestern bekannt ist, und bei der Mitverwendung relativ hoher Mengen an flüssigen nichtionischen Tensiden Probleme bezüglich der Rieselfähigkeit bzw. der Klebrigkeit der Granulate auftreten.

Die deutschen Patentschriften DD 228 458 A1 (VEB Waschmittelwerk Genthin) und DD 251 044 A3 (VEB Fettchenie) beschreiben ein Verfahren zur Herstellung von tensidhaltigen Granulaten in der Wirbelschicht, wobei im Anschluß an die Granulatbildung zur Reduktion der Klebrigkeit der Granulate und somit zur Reduktion der Verklumpungsneigung der Granulate nach dem Austreten aus der Wirbelschicht die fertigen Granulate noch innerhalb der Wirbelschicht mit einem Feststoff bestäubt werden. Diese Lösung besitzt den Nachteil, daß erhebliche Anteile dieses Feststoffes noch vor dem Austritt aus der Wirbelschicht ins Innere der Granulate eingebaut werden und somit nicht zu ihrer äußeren Beschichtung beitragen können. Außerdem ist dieses Verfahren auf die Zugabe von festen, pulverförmigen Granulatstabilisatoren beschränkt.

Die internationale Patentanmeldung WO94/18302 (Henkel) löst die beschriebenen Probleme, insbesondere das Problem der Verklumpung, dadurch, daß die Granulate mit einem Stabilisator versehen werden. Die Zugabe des Granulatstabilisators erfolgt hierbei nach dem Austritt der Granulate aus der Wirbelschicht im Abzugsluftstrom. Als Granulatstabilisatoren werden hier Feststoffe, insbesondere aus der Gruppe der Wachse, Zeolithe, Alkalimetallsalze und Si-

likate eingesetzt, die vorzugsweise ein Wasseraufnahmevermögen besitzen und so zur inneren Trocknung der Granulate beitragen. Auch der Einsatz von hydrophobierend wirkenden Abpuderungsmitteln, die vorzugsweise in Form einer Schmelze auf das Granulat Korn aufgebracht werden, wird in dieser Anmeldung beschrieben. Bei diesem Verfahren haftet das Abpuderungsmittel entweder nicht vollständig auf der Oberfläche und das Granulat wird bei Verdunstung der Feuchtigkeit aus dem Inneren staubig, was bei Lagerung zu erneuter Feuchtigkeitsaufnahme und Verklebung führt, oder die hydrophobierende Schutzhülle verhindert eine vollständige Trocknung auch im Inneren des Granulatkorns.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein universelles Verfahren zur Herstellung von Granulaten zu entwickeln, wobei die Granulate mit einem gut haftenden Stabilisator beschichtet werden und deshalb eine erhöhte Lagerstabilität unter Atmosphäreneinfluß aufweisen, wobei deren Tendenz, erneut Feuchtigkeit aufzunehmen und zu verkleben deutlich reduziert ist.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung von Granulaten, wobei im Anschluß an die Granulatbildung zur Reduktion der Klebrigkeit ein Granulatstabilisator hinzugegeben wird, wobei die Granulate zunächst getrocknet und dann durch Aufdüsung von Wasser gezielt zum Kleben gebracht werden, wonach die Zugabe des Granulatstabilisators erfolgt.

Während die Trocknung der Granulate bei den Verfahren des Standes der Technik nur so weit durchgeführt wird, daß die Auftragung von Granulatstabilisatoren aufgrund der Haftfähigkeit noch möglich ist, erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren eine weitergehende Trocknung der Granulate. Im Gegensatz zum Stand der Technik werden die Granulatstabilisatoren also nicht auf Granulat Körner mit einer homogenen Feuchtigkeitsverteilung über das gesamte Korn aufgetragen, vielmehr wird das vorher getrocknete Granulat durch Aufdüsung von Wasser gezielt zum Kleben gebracht, wobei nur die oberflächennahen Schichten des Granulatkorns angefeuchtet und damit haftfähig werden, während das Korninnere bereits getrocknet ist und trocken bleibt. Auf die solchermäßen erzeugte "Haftschrift" wird der Granulatstabilisator dann aufgetragen, wobei die Aufdüsung von Wasser und die Zugabe des Granulatstabilisators in einer Vielzahl von Apparaten durchgeführt werden kann.

Die Herstellung der zu stabilisierenden Granulate an sich kann in sämtlichen üblichen Apparaturen, die in der Wasch- und Reinigungsmittelindustrie verwendet werden, erfolgen. Beispielsweise seien hier die Verfahren der Sprühtrocknung, Granulierung/Heißdampftrocknung, Granulierung in der Wirbelschicht, Agglomerierung, Pelletierung, Kompaktierung oder Extrusion genannt.

Die Wasserzugabe im erfindungsgemäßen Verfahren wird so reguliert, daß das Produkt rieselfähig bleibt und eine weitere Agglomeration der Teilchen untereinander unterbleibt. Bei der anschließenden Zugabe des Granulatstabilisators erreicht man durch die Haftfähigkeit an der Granulatkornoberfläche starke Haftkräfte zwischen dem Granulat Korn und den Granulatstabilisatorpartikeln. Da aus tieferen Kornschichten keine Feuchtigkeit mehr verdunstet muß, haftet der Stabilisator auch bei längerer Lagerung fest auf dem Korn, ist das Produkt staubfrei und zeigt auch bei langer Lagerung keine oder nur eine vernachlässigbar geringe Tendenz zum Verkleben und demzufolge eine deutlich verbesserte Lagerfähigkeit.

Vorzugsweise werden weniger als 3 Gew.-% Wasser insbesondere nicht mehr als 1 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gewicht der zu stabilisierenden Granulat Körner, aufgesprüht.

Es können auch mehrere Stabilisatoren getrennt oder in

einer Mischung eingesetzt werden. Dabei ist es insbesondere bevorzugt, daß als feste Granulatstabilisatoren Feststoffe, die Wasser aufnehmen können und damit zur inneren Trocknung der Granulate beitragen, eingesetzt werden. Es sind aber auch Granulatstabilisatoren bevorzugt, die zusätzlich zu den wasseraufnehmenden Feststoffen eingesetzt werden und die eine insbesondere hydrophobierend wirkende Schutzhülle um die Granulate ausbilden.

Zu den bevorzugten Granulatstabilisatoren gehören Zeolith, insbesondere Zeolith NaA in Waschmittelqualität, Alkalicarbonat, insbesondere Natriumcarbonat in wasserfreier Form, Alkalisulfate, insbesondere Natriumsulfat in wasserfreier Form, amorphe und kristalline Alkalisilikate und natürliche oder synthetische Schichtsilikate, insbesondere Smekтите und Bentonite. Dabei werden vorzugsweise feinteilige Feststoffe als Stabilisator eingesetzt, die zu mindestens 90% aus Teilchen mit einem Durchmesser unterhalb 40 µm bestehen. Die Alkalisilikate sind vorzugsweise amorphe Alkalisilikate mit einem molaren Verhältnis  $M_2O:SiO_2$  von 1:2,0 bis 1:4,5 und insbesondere von 1:2,3 bis 1:4,0, wobei M vorzugsweise für Natrium oder Kalium steht, und/oder kristalline Disilikate, insbesondere in Form der Natriumsalze, beispielsweise  $\alpha$ ,  $\beta$  oder  $\delta$ -Natriumdisilikate; letzteres ist beispielsweise unter der Bezeichnung SKS6® (Warenzeichen der Firma Hoechst) im Handel erhältlich. Auch die als Kieselsäuren bezeichneten Produkte, insbesondere die durch Fällung hergestellten sogenannten Fällungskieselsäuren, sind als Granulatstabilisatoren geeignet. Der oder die Granulatstabilisatoren werden im erfindungsgemäßen Verfahren vorteilhafterweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das zu stabilisierende Granulat, eingesetzt. Bevorzugt sind Mengen zwischen 0,5 und 4 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einer Vielzahl von in der Wasch- und Reinigungsmittelindustrie üblicherweise eingesetzten Apparaten durchgeführt werden. So ist es beispielsweise möglich, die getrockneten Granulatkörner in einem Verrunder an einer Stelle mit Wasser zu bedüsen und nachfolgend den oder die Granulatstabilisatoren aufzustäuben. In solchen Drehtellerapparaturen beträgt die Verweilzeit der Granulate üblicherweise weniger als 20 Sekunden. Auch herkömmliche Mischer und Mischgranulatoren sind zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet. Die Oberflächenbehandlung der Granulate kann dabei direkt im Anschluß an die Granulatbildung erfolgen, so daß ein zusätzlicher Transport sowie die Verwendung weiterer Apparaturen entfallen. Als Mischer können dabei sowohl Hochintensitätsmischer ("high-shear mixer") als auch normale Mischer mit geringeren Umlaufgeschwindigkeiten verwendet werden. Geeignete Mischer sind beispielsweise Eirich®-Mischer der Serien R oder RV (Warenzeichen der Maschinenfabrik Gustav Eirich, Hardheim), der Schugi® Flexomix, die Fukae® FS-G-Mischer (Warenzeichen der Fukae Powtech, Kogyo Co., Japan), die Lödige® FM-, KM- und CB-Mischer (Warenzeichen der Lödige Maschinenbau GmbH, Paderborn) oder die Drais®-Serien T oder K-T (Warenzeichen der Drais-Werke GmbH, Mainheim). Die Verweilzeiten der zu beschichtenden Granulate in den Mixern liegen im Bereich von weniger als 60 Sekunden, wobei die Verweilzeit auch von der Umlaufgeschwindigkeit des Mixers abhängt. Hierbei verkürzen sich die Verweilzeiten entsprechend, je schneller der Mischer läuft. Bevorzugt betragen die Verweilzeiten der zu beschichtenden Granulate im Mischer/Verrunder unter einer Minute, vorzugsweise unter 15 Sekunden.

Das erfindungsgemäße Verfahren besitzt den Vorteil, daß es kostengünstig in gängigen Apparaten der Wasch- und Reinigungsmittelindustrie durchgeführt werden kann und

eine energiesparende Möglichkeit zur Oberflächenbehandlung bereitstellt. So ist ein energieintensives Verwirbeln der Granulatkörner und die Aufdüsung der Granulatstabilisatoren in komplizierten Apparaturen nicht erforderlich. Vielmehr genügt es, das Wasser unter dem in der Wasserleitung herrschenden Druck durch eine Düse auf die vorzugsweise im Verrunder oder Mischer bewegten Granulate aufzusprühen und danach die Granulatstabilisatoren einzustäuben bzw. einzudüsen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Granulate sind vorzugsweise tensidhaltig. Dabei sind insbesondere solche Granulate bevorzugt, die mehr als 10 Gew.-% Tensid, insbesondere 15 bis 90 Gew.-% anionische und/oder nichtionische sowie gegebenenfalls amphotere, zwittrionische und/oder kationische Tenside enthalten.

Die erfindungsgemäß hergestellten Granulate finden bevorzugte Verwendung in Wasch-, Spül- oder Reinigungsmitteln, wobei bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittel die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren stabilisierten Granulate in Mengen von mehr als 2 Gew.-%, insbesondere in Mengen oberhalb von 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Wasch- und Reinigungsmittel, enthalten.

Solche Wasch- und Reinigungsmittel können neben den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren stabilisierten Granulaten sämtliche anderen in Wasch- und Reinigungsmitteln üblichen Inhaltsstoffe wie weitere Tenside, Gerüststoffe, Cobuilder, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, Enzyme, soil-repellents, Vergrauungsinhibitoren, optische Aufheller, Schauminhibitoren, Parfüm usw. enthalten.

Selbstverständlich ist es aber auch möglich, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren komplette Wasch- und Reinigungsmittel herzustellen, indem beispielsweise granuliert, agglomeriert, pelletiert, kompaktiert oder extrudiert Wasch- und Reinigungsmittel erfindungsgemäß durch Aufdüsen von Wasser und Aufstäubung von Granulatstabilisatoren stabilisiert werden.

### Beispiele

Ein durch Wirbelschichtgranulation von  $C_{9-13}$ -Alkylbenzolsulfonat mit Soda erhaltenes 60 Gew.-%iges ABS-Granulat wurde in einem Verrunder nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (Beispiel E) mit Wasser bedüst und mit ca. 3 Gew.-% seines Gewichts an hydrophober Kieselsäure "abgepulvert". Die Granulate des Vergleichsbeispiels V wurden mit Wasser bedüst, sondern direkt mit der gleichen Menge an hydrophober Kieselsäure bestäubt, wobei die Haftung über die Restfeuchte der Granulatkörner erfolgte.

Die Produkte wurden 24 h bei 50°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit gelagert, wobei das erfindungsgemäße Mittel E rieselfähig blieb, während das Vergleichsmittel V durch Wasseraufnahme verklebte.

Wenn die Granulatkörner nach der Trocknung nicht mit Wasser bedüst, sondern lediglich mit hydrophober Kieselsäure bestäubt, so ist die Haftung des Granulatstabilisators so gering, daß bei Lagerung eine Entmischung zwischen dem Grob- (Granulatkorn-) und Feinanteil (Granulatstabilisator) erfolgt. Da auf diese Weise keine echte Beschichtung der Granulatkörner resultiert, zeigt auch dieses Vergleichsbeispiel bei Lagerung eine starke Wasseraufnahme und verklumpt.

Bei einer Granulatstabilisierung in der Wirbelschicht (Zugabe des Granulatstabilisators während der Wirbelschichtgranulation) wird einerseits der Stabilisator auch in das Korn eingebaut, was zu deutlich höheren Mengen an eingesetztem Stabilisator führt (ca. 15 Gew.-%, bezogen auf das Granulat), andererseits neigen auch diese Produkte bei Lagerung zur Wasseraufnahme und verkleben dabei.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Granulaten, wobei im Anschluß an die Granulatbildung zur Reduktion der Klebrigkeit ein Granulatstabilisator hinzugegeben 5 wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Granulate zunächst getrocknet und dann durch Aufdüsung von Wasser gezielt zum Kleben gebracht werden, wonach die Zugabe des Granulatstabilisators erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, 10 daß als Granulatstabilisatoren Feststoffe, die Wasser aufnehmen können, eingesetzt werden.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Granulatstabilisatoren Feststoffe aus der Gruppe der Alkalisilikate und Alka- 15 laluminosilikate eingesetzt werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein oder mehrere Granulatstabilisatoren getrennt oder in einer Mischung eingesetzt werden. 20
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Granulatstabilisatoren in einem Verrunder auf die Granulate aufgebracht werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Granulatstabilisatoren in einem Mischer auf die Granulate aufgebracht werden. 25
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verweilzeit der zu beschichtenden Granulate im Mischer/Verrunder unter einer Minute, vorzugsweise unter 15 Sekunden, beträgt. 30
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der oder die Granulatstabilisatoren in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugs- 35 weise in Mengen von 0,5 bis 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das stabilisierte Granulat, eingesetzt werden.
9. Granulat, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß es tensidhaltig ist und vorzugsweise mehr als 10 Gew.-% Tenside, insbe- 40 sondere 15 bis 90 Gew.-% anionische und/oder nichtionische sowie gegebenenfalls amphotere, zwitterionische und/oder kationische Tenside enthält.
10. Verwendung eines Granulats, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 8, in Wasch-, Spül- oder Rei- 45 nigungsmitteln.

50

55

60

65

DE  
West German Patent No. 197 13 328.●  
(Offenlegungsschrift)

DE 197 13 328.444

---

Translated from German by the Ralph McElroy Translation Company  
910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA

Code: 282-69365

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY  
GERMAN PATENT OFFICE  
PATENT NO: 19,713,328 A1  
(Offenlegungsschrift)

Int. Cl. <sup>6</sup> :	B 01 J	2/30
	C 11 D	1/94
	C 11 D	17/00

Application No: 197 13 328.2

Filing Date: March 29, 1997

Laid-Open to Public

Inspection: October 1, 1998

METHOD FOR THE PRODUCTION OF GRANULES

Applicant: Henkel KGaA,  
40589 Duesseldorf (Germany)

Inventor: Andreas Lietzmann,  
40231 Duesseldorf (Germany)

Documents Cited:

DE-AS	12 30 401
DE-AS	12 05 060
DE	43 05 713 A1
DE	43 04 015 A1
AT	48 383 B
EP	01 15 634 A1

The following data have been taken from documents submitted by the applicant.  
Examination request has been filed according to Section 44, Patent Law.

### Abstract

The invention concerns a method for the production of granules, wherein following the formation of granules, a granule stabilizer is added to reduce stickiness. The granules are first dried and then rendered sticky by the controlled spraying of water, where the addition of the granule stabilizer takes place. In this way, strong adhesive forces between the granule and the granule stabilizers are attained through the adhesiveness on the granule surface, and granules are obtained which exhibit an increased storage stability and whose tendency to absorb water and to stick is clearly reduced.

### Description

The invention concerns the production of, in particular, surfactant-containing granules, which can be used in detergents, rinsing agents, or cleaning agents.

The production of highly concentrated surfactant granules is, for example, known from the older WO93/04162 (Henkel), wherein the surfactant granules are produced by a granulation in a fluidized bed. To this end, a surfactant preparation form, which has a nonsurfactant liquid component, is granulated, if desired, with the admixture of an organic or organic solid and simultaneously dried. The surfactant preparation form can thereby contain surfactants or surfactant mixtures from the group of the anionic, nonionic, amphoteric, and cationic surfactants, preferably anionic surfactants, in particular, fatty alkyl sulfates, C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>-alkylbenzenesulfonates and sulfo fatty acid methyl esters and/or nio [possible expansion - nonionic] surfactants, particularly, liquid ethoxylated fatty alcohols with 2 to 8 ethylene oxide groups per mol alcohol.

From EP-A 0 663 005 (Henkel), an analogous granulation method in a fluidized bed is known, wherein anionic surfactant granules are obtained by the neutralization of anionic surfactants in their acid form in that the anionic surfactants are neutralized in their acid form with a powdery neutralization agent, simultaneously granulated, and the granules being formed are dried, if desired, simultaneously. In turn, either an anionic surfactant in its acid form, alone, or a surfactant mixture from the group of the anionic surfactants in their acid form, in combination with anionic, nonionic, amphoteric, and/or cationic surfactants, in particular, anionic surfactants and/or liquid ethoxylated fatty alcohols with 2 to 8 ethylene oxide groups per mol alcohol, can be used.

The aforementioned methods lead to highly concentrated surfactant granules with preferably increased bulk density. However, during the processing of low-melting and poorly crystallizing anionic surfactants, as is known, for example, with alkylbenzenesulfonates and



$\alpha$ -sulfo fatty acid methyl esters, and with the joint use of relatively high quantities of liquid nonionic surfactants, problems with regard to the free-flowing capacity or the stickiness of the granules may arise.

DD 228 458 A1 (VEB Waschmittelwerk Genthin) and DD 251 044 A3 (VEB Fettchemie) describe a method for the production of surfactant-containing granules in a fluidized bed, wherein following the formation of granules, the finished granules are also dusted with a solid within the fluidized bed, so as to reduce the stickiness of the granules and thus to reduce the agglomeration tendency of the granules after exiting the fluidized bed. This solution has the advantage that considerable fractions of this solid are incorporated into the interior of the granules after leaving the fluidized bed and thus cannot contribute to their external coating. Furthermore, this method is limited to the addition of solid, powdery granule stabilizers.

WO94/18302 (Henkel) solves the described problems, in particular, the agglomeration problem, in that the granules are provided with a stabilizer. The addition of the granule stabilizer is carried out after the granules leave the fluidized bed in the discharge air flow. As granule stabilizers, solids, in particular, from the group of waxes, zeolites, alkali metal salts, and silicates, which preferably have a water uptake capacity and thus contribute to the interior drying of the granules, are used as granules stabilizers. Also the use of hydrophobic powdering agents, which are preferably applied to the granule in the form of a melt, is described in this application. In this method, the powdering agent either does not adhere completely on the surface and the granule becomes dusty when the moisture from the interior evaporates, which leads to a renewed moisture intake and stickiness during storage, or the hydrophobic protective shell prevents a complete drying in the interior of the granule also.

The goal of the invention is to be found in the development of a universal method for the production of granules, wherein the granules are coated with a stabilizer which adheres well and therefore exhibit an increased storage stability under atmospheric influence, wherein their tendency to once more absorb moisture and to stick is clearly reduced.

The object of the invention is, accordingly, a method for the production of granules, wherein following the formation of granules, a granule stabilizer is added to reduce stickiness, wherein the granules are first dried and then rendered sticky by the controlled spraying water on them, whereafter the granule stabilizer is added.

Whereas the drying of the granules with the method of the state of the art is carried out only to such an extent that the application of granule stabilizers is still possible because of the stickiness, the method, in accordance with the invention, permits an extensive drying of the granules. In contrast to the state of the art, the granule stabilizers are therefore not applied on granules with a homogeneous moisture distribution over the entire granule, but rather the previously dried granules are rendered sticky by the controlled spraying of water, where only the

layers of the granule close to the surface are moistened and thus rendered sticky, whereas the interior of the grain is already dried and remains dry. On the "adhesion layer" produced in such a manner, the granule stabilizer is then applied, wherein the spraying of water and the addition of the granule stabilizer can be carried out in a large number of apparatuses.

The production of the granules to be stabilized can, in fact, be carried out in all common apparatuses used in the detergent and cleaning agent industry. The methods of spray drying, granulation/hot vapor drying, granulation in a fluidized bed, agglomeration, pelleting, compaction, or extrusion can be mentioned here by way of example.

The addition of water in the method of the invention is regulated in such a manner that the product remains free-flowing and a further agglomeration of the particles among one another is prevented. In the subsequent addition of the granule stabilizer, adhesive forces between the granules and the granule stabilizer particles are attained due to the adhesion on the granule surface. Since moisture need no longer evaporate from the deeper granule layers, the stabilizer adheres more firmly to the granule even during a longer period of storage, the product is dust-free, and also does not exhibit, or exhibits only a negligibly low, a tendency to stick and accordingly a clearly improved storage capacity even during a longer period of storage.

Preferably, less than 3 wt% water, in particular, not more than 1 wt% water, based on the weight of the granules to be stabilized, is sprayed.

Several stabilizers can also be used, separately or in a mixture. It is particularly preferred that solids which can absorb water, and thus contribute to the interior drying of the granules, be used as solid granule stabilizers. However, granule stabilizers which are used in addition to the water-absorbing solids and which form a particularly hydrophobic protective shell around the granules, are also preferred.

Among the preferred granule stabilizers are zeolites, in particular, zeolite NaA in detergent quality, alkali carbonates, in particular, sodium carbonate in anhydrous form, alkali sulfates, in particular, sodium sulfate in anhydrous form, amorphous and crystalline alkali silicates, and natural or synthetic phyllosilicates, in particular, smectites and bentonites. Fine-particle solids which consist of at least 90% particles with a diameter below 40  $\mu\text{m}$  are preferably used as stabilizers. The alkali silicates are preferably amorphous alkali silicates with a molar ratio  $\text{M}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  of 1:2.0 to 1:4.5 and in particular, 1:2.3 to 1:4.0, wherein M preferably stands for sodium or potassium, and/or crystalline disilicates, in particular, in the form of the sodium salts, for example,  $\alpha$ ,  $\beta$ , or  $\delta$ -sodium disilicates; the latter can be obtained on the market, for example, under the name SKS6® (trademark of the Hoechst Company). Also the products designated as silicic acids, in particular, the so-called precipitation silicic acids, produced by precipitation, are suitable as granule stabilizers. The granule stabilizer(s) is/are

advantageously used in the method in accordance with the invention in quantities of 0.1 to 10 wt%, based on the granules to be stabilized. Quantities between 0.5 and 4 wt% are preferred.

The method of the invention can be carried out in a large number of apparatuses usually used in the detergent and cleaning industry. Thus, for example, it is possible to spray the dried granules with water in a rotary device [unconfirmed translation] at one point and subsequently to powder on the granule stabilizer(s). In such rotary table apparatuses, the residence time of the granules is usually less than 20 seconds. Traditional mixers and mixing granulators are also suitable to carry out the method of the invention. The surface treatment of the granules can be carried out directly following the formation of the granules, so that an additional transport and the use of other apparatuses can be dispensed with. As mixers, both high-intensity mixers ("high-shear mixers") as well as normal mixers with low rpm can be used. Suitable mixers are, for example, Eirich® mixers of the R or RV series (trademarks of the Maschinenfabrik Gustav Eirich, Hardheim), the Schugi® Flexomix, the Fukae® FS-G mixers (trademarks of the Fukae Powtech Kogyo Co., Japan), the Loedige® FM-, KM-, and CB-mixers (trademarks of the Loedige Maschinenbau GmbH, Paderborn), or the Drais® Series T or K-T (trademarks of the Drais-Werke GmbH, Mainheim). The residence times of the granules to be coated in the mixers are in the range of less than 60 seconds, wherein the residence time is also dependent on the rpm of the mixer. The residence times are accordingly shortened, the more rapidly the mixer turns. The residence times of the granules to be coated in the mixer/rotary device are preferably under one minute, more preferably under 15 seconds.

The method of the invention has the advantage that it can be carried out inexpensively in common apparatuses of the detergent and cleaning agent industry and provides an energy-saving possibility for the surface treatment. Thus, an energy-intensive whirling of the granules and the atomizing of the granule stabilizers in complicated apparatuses are not required. Rather, it is sufficient to spray the water under the pressure prevailing in the water supply line through a nozzle onto the granules preferably moved in a rotary device or mixer and subsequently to powder or atomize in the granule stabilizer.

The granules produced according to the method of the invention preferably contain surfactants. In particular, those granules which contain more than 10 wt% surfactant, in particular, 15 to 90 wt% anionic and/or nonionic and optionally amphoteric, zwitterionic and/or cationic surfactants.

The granules produced in accordance with the invention are used in detergents, rinsing agents, or cleaning agents, where preferred detergents and cleaning agents contain the granules stabilized according to the method of the invention in quantities of more than 2 wt%, in particular, in quantities above 5 wt%, based on the entire detergent and cleaning agent.

Such detergents and cleaning agents can contain, in addition to the granules stabilized according to the method of the invention, all other components common in detergents and cleaning agents, such as other surfactants, builders, cobuilders, bleaching agents and bleaching activators, enzymes, soil repellents, anti-graying agents, optical brighteners, foam inhibitors, perfumes, and so forth.

Of course, it is possible also to produce complete detergents and cleaning agents according to the method of the invention in that, for example, granulated, agglomerated, pelleted, compacted, or extruded detergents and cleaning agents are stabilized, in accordance with the invention, by spraying in water and powdering with granule stabilizers.

### Examples

60 wt% ABS granules, obtained by the fluidized bed granulation of C<sub>9-13</sub>-alkylbenzenesulfonate with soda, were sprayed with water in a rotary device according to the method of the invention (Example E) and "powdered" with circa. 3 wt% of its weight hydrophobic silicic acid. The granules of Comparison Example V were sprayed with water, but immediately powdered with the same quantity of hydrophobic silicic acid, wherein the adhesion was carried out over the residual moisture of the granules.

The products were stored for 24 h at 50°C and 100% relative air humidity, wherein agent E, in accordance with the invention, remained free-flowing, whereas Comparison Agent V was sticky because of water intake.

If the granules were not sprayed with water after the drying, but merely powdered with hydrophobic silicic acid, then the adhesion of the granule stabilizer is so low, that during storage, a segregation between the coarse (granules) and fine fraction (granule stabilizer) takes place. Since a real coating of the granules does not result in this way, this comparison example exhibits a strong water uptake and agglomerates during storage.

With a granule stabilization in the fluidized bed (addition of the granule stabilizer during the fluidized bed granulation), the stabilizer is incorporated into the granule also, on the one hand, which leads to clearly higher quantities of stabilizer used (circa 15 wt%, based on the granules); on the other hand, the products also tend to absorb water and stick during storage.

### Claims

1. Method for the production of granules, wherein following the formation of granules, a granule stabilizer is added to reduce stickiness, characterized in that the granules are initially

dried and then rendered sticky by the controlled spraying of water, wherein the granule stabilizer is added.

2. Method according to Claim 1, characterized in that solids which can absorb water are used as the granule stabilizers.

3. Method according to one of Claims 1 or 2, characterized in that solids from the group of alkali silicates and alkali aluminosilicates are used as granule stabilizers.

4. Method according to one of Claims 1 to 3, characterized in that one or more granule stabilizers are used separately or in a mixture.

5. Method according to one of Claims 1 to 4, characterized in that granule stabilizers are applied to the granules in a rotary device.

6. Method according to one of Claims 1 to 4, characterized in that the granule stabilizers are applied on the granules in a mixer.

7. Method according to one of Claims 1 to 6, characterized in that the residence time of the granules to be coated in the mixer/rotary device is under one minute, preferably under 15 seconds.

8. Method according to one of Claims 1 to 7, characterized in that the granule stabilizer(s) is/are used in quantities of 0.1 to 10 wt%, preferably in quantities of 0.5 to 4 wt%, based on the granules to be stabilized.

9. Granules produced according to one of Claims 1 to 8, characterized in that they contain a surfactant and preferably contain more than 10 wt% surfactants, in particular, 15 to 90 wt% anionic and/or nonionic and optionally, amphoteric, zwitterionic and/or cationic surfactants.

10. Use of granules, produced according to one of Claims 1 to 8, in detergents, rinsing agents, or cleaning agents.